

電界イオン顕微鏡の製作とその金属針先端の改質への応用

その他（別言語等） のタイトル	Carburization of Metal Needles by Using a Field Ion Microscope
著者	安達 洋，三神 圭司，松田 隆志，鈴木 和郎
雑誌名	室蘭工業大学研究報告．理工編
巻	38
ページ	27-35
発行年	1988-11-10
URL	http://hdl.handle.net/10258/752

電界イオン顕微鏡の製作とその金属針先端の改質への応用

安 達 洋・三 神 圭 司・松 田 隆 志・鈴 木 和 郎

Carburization of Metal Needles by Using a Field Ion Microscope

Hiroshi Adachi, Keiji Mikami, Takashi Matsuda and Kazuo Suzuki

Abstract

A conventional field ion microscope (FIM) having an atomic resolution is constructed. Experiments of carburization of sharp metal needles are done by introducing ethylene gas to the FIM instead of the imaging gas. Tungsten is successfully carburized and sharp needles of tungsten carbide are obtained. It is not successful to get a sharp needle of tantalum carbide. Formation of a small sphere of tantalum carbide is observed at the apex of a tantalum needle.

1. はじめに

近年電子工業に於ける半導体素子の微細化は急速に進展しており、半導体加工装置あるいは検査装置に於ける分解能の向上が期待されている。これらの機器では集束電子ビームを用いており、分解能は電子顕微鏡と同じに論ずることが出来る。電子顕微鏡では高い加速電圧を持ったものほど高分解能であることは広く知られた事実である。しかし、電子ビームのエネルギーが高いとそれだけ試料に電子が侵入する深さが深くなり、試料に与える影響も大きくなる。また、半導体素子の場合には多層構造になっており、複数の層を突き抜けて電子が進むために、半導体素子表面の情報が得られなくなってしまう。電子顕微鏡で加速電圧が高いほど分解能が高いのは、それだけ平行性のよい電子ビームが得られることに由来する。低加速電圧でしかも高分解能であるという二つの要求は矛盾する訳で、これを解決するには低加速電圧でも平行性のよい電子ビームを発生させなければならない。そのためには、極めて小さな面積から密度の高い電子流を放射できるような陰極、すたわち、高輝度陰極が必要になる。

高輝度陰極としては、電界放射型陰極が用いられる。現在実用化されている電界放射型陰極としては、タングステンを鋭い針状に加工したものを用いているが、その動作は極めて不安定であり、取り扱いも難しく、また、安定化にも多大の費用を必要とするため装置そのものの価格が高くなり、極めて特殊な場合を除いて広く一般に用いられてはいない。最近遷移金属の炭化物からの電界放射電流が安定であることが報告され、次世代の電界放射陰極のための材料として注目されている^[1,2]。遷移金属の炭化物は極めて高い融点を持ち、単結晶を育成するには、極めて高い

技術と装置が必要になり、帯域溶融法により単結晶を育成する技術は完成されてはいるが、結晶そのものは市販されておらず、また、仮に市販されたとしても極めて高価なものになるのは避けられない。高輝度陰極として用いる結晶は極めて小さいもので、帯域溶融法で育成されるものほど大きい必要はない。また、大きな結晶であれば、それから小さな結晶を切り出さなくてはならず、余分な工程を必要とする。

遷移金属の鋭い針の先端を炭化し、単結晶化できれば、それは高輝度陰極材料として十分に用いることが出来るものと考えられる。事実、その様な考えのもとに遷移金属の鋭い針を炭化水素ガスの中で加熱して炭化物の針状結晶を得、それを電界放射陰極として用いる試みがすでに行われている^[3]。しかし、加熱用の支持ループの温度が針状試料の温度よりもはるかに高くなり、針状試料よりも加熱ループの方の炭化反応のほうが進行し、針状試料を支えられなくなり、実用的ではない。そこで、本研究では電界イオン顕微鏡に於ける試料表面での反応を積極的に利用して、鋭い針状金属の先端近傍のみを炭化して高輝度陰極用の炭化物微結晶を得ることを試みた。

2. 電界イオン顕微鏡

電界イオン顕微鏡はミュラーによって開発され、世界ではじめて原子の影像をみることが出来た装置として名高い^[4]。顕微鏡とはいってもその基本構造は原理的には極めて単純であり、鋭い針状に加工された試料に対向して蛍光板を配置し、試料と蛍光板の間に高電圧を印加する。このとき試料針先端に集中する電界を利用して拡大する装置であって、レンズ系は一切使用していない。一般に水素またはヘリウムが結像ガスとして使われ、試料針先端の極く近傍でイオン化された結像ガスは電気力線にそって蛍光板に向かって進み、蛍光板に衝突したところに輝点を生ずる。従って、蛍光板上の輝点はイオン化の発生した点に一对一に対応し、イオン化の生じた点を蛍光板上に二次元に投射することになる。試料針は通常電解腐食法で作られ、その形状の一例を図1に示す。

試料針の先端近傍の原子の並びを模式的に描いたものが図2である。先端近傍に集中した電界により分極された結像ガス分子は試料針先端に引き寄せられ衝突する。そのとき表面で何度か飛び跳ねるような動きをしながら移動し、ある条件が満たされた場所にきたときのみ分極した結像ガス分子はイオン化される。イオン化されるための条件は、結像ガス分子のイオン化ポテンシャル ϕ_i 、試料針の仕事関数 ϕ 、その場所での電界強度 F の三つの条件によって定まる。イオン化の条件が満たされたときのポテンシャルの様子を図3に示す^[5]。結像ガス分子と試料金属の間のポテンシャル障壁を通して電子が結像ガス分子から金属へトンネル効果で通り抜けることにより分子がイオン化する。このトンネル確率が最大になるのは図3に示したように金属のフェルミレベルと結像ガス分子の電子準位が一致したときである。数式で表すとこの条件は、

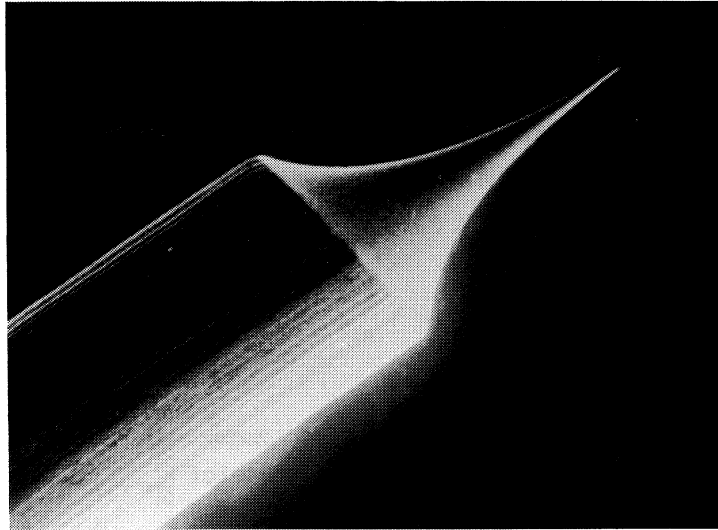


図1. 電解エッチングで得られた FIM 試料針.
材質はWで、幹山の大きさは0.1mm φ.

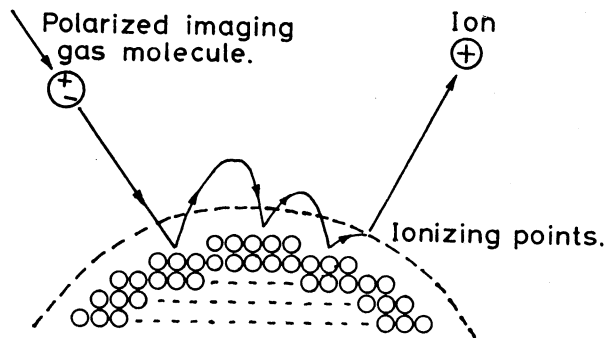


図2. 結像ガス分子の試料針先端での挙動.

$$F\lambda = \phi_i - \phi \quad (1)$$

で与えられる。ここで λ はイオン化距離である。

仕事関数は金属の表面全体において必ずしも一定ではなく、場所によって変化する。たとえば、清浄な金属表面でも結晶方向によって仕事関数が変化する。また、試料表面での電界強度 F は印加電圧 V に比例し、

$$F = \beta V \quad (2)$$

の関係式で与えられる。 β は試料の幾何学的な形状で定まる因子で、正確には試料それぞれに対して違った値をもつものであるが、試料が直円錐形をしていて、その先端が半径 r の半球状である場合には近似的に、

$$\beta = 1/5r \quad (3)$$

で与えられる^[6]。ただし、 r はcmの単位で代入するものとする。このとき、電界強度は、 V/cm の単位で与えられる。すなわち、ある一定の電圧条件のもとでは、電界 F は試料針の局部的な形状によって変化し、(1)式を満たす場所は原子配列によって定まる局所に限られ、そのために蛍光板上にイオン化条件を満たした点が輝点となって生ずることになる。

電界イオン顕微鏡では、このように試料針先端の極く近傍で結像ガスがイオン化することを利用して、結像ガスに不純物ガス分子との反応が生じ、試料のもつ本来の性質とは異なった像が得られることがしばしばある。また、試料本来の性質が変えられて異常な現象が生じることも少なくない。たとえば、結像ガスに、故意に窒素、酸素、水分等を含ませておくと、高電界を加えたとき試料物質が電界により容易に蒸発されるようになる。これは電界蒸発の促進現象として知られており、試料針の清浄化に積極的に応用されている^[7]。すなわち、これらの事実は試料針の表面近傍で活性化された気体と試料金属との間で化学反応が進行していることを示しており、導入ガスの種類を選ぶことにより、電界イオン顕微鏡が針状試料の先端を改質するのに利用できることを示唆している。

3. 実験装置

製作した電界イオン顕微鏡を図4に模式的に示す。針状試料を支えるコールドステージはガラス製で、液体窒素により試料を冷却出来るようになっている。結像ガスは液体窒素で冷却されたチューブの中を通して真空容器のなかに導入されるようになっている。この顕微鏡の分解能は結像ガスの持っている熱エネルギーが低い程高くなるので、このように導入するときに冷却する必要がある^[7]。また導入された結像ガス分子は室温に保たれている真空容器の外壁に衝突すると、熱エネルギーが大きくなり、分解能の低下を招くので、常に結像ガスを排気して冷却された結像

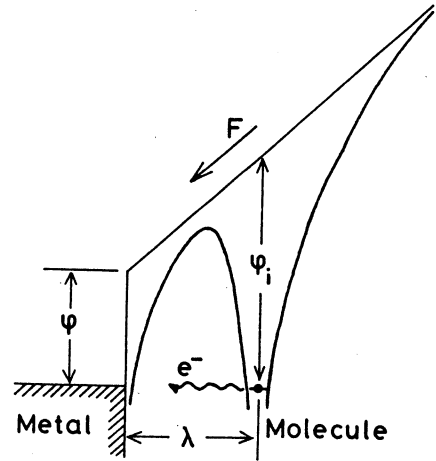


図3. 結像ガス分子のイオン化条件におけるポテンシャル図。

ガスと置換しなくてはならない。

顕微鏡としての動作中における結像ガスの圧力は 5×10^{-6} Torr 程度である。

排気にはガス排気能力の高い油拡散ポンプを採用した。作動油としてポリフェニルエーテル (Saintvac 5) を用いることにより、 5×10^{-10} Torr という超高真空が得られるようになっている。先にも述べたように残留ガス圧が高いと試料が残留ガス分子と反応してしまうので真空容器の残留ガス圧が低いということは導入される結像ガスの純度が高いということと共にこの顕微鏡の具備しなくてはならない条件である。

電界イオン顕微鏡では、加速されたイオンを蛍光板に衝突させて試料の光像を得ているが、裸眼で像が観測できるほどイオン電流を大きくすると蛍光板の劣化が著しく、実用的ではない。そのため、ここではイオン電流を極めて小さく抑え、二次電子増倍板（チャンネルプレート）により、イオン電流を電子電流に変換するとともに、電流量を増大させて、裸眼でも蛍光板上の像が観測出来るようにしてある。

試料針をコールドステージに取り付け、真空系全体を 5×10^{-10} Torr になるまで排気する。真空中で試料針を短時間ではあるが非常に高温にして、表面に付着している汚染物質を蒸発させる。（この操作をフラッシングと呼んでいる。）つぎに、液体窒素でコールドステージを徐々に冷却し、試料が液体窒素温度に到達するのを待つ。結像ガスとして水素を 5×10^{-6} Torr まで導入し、接地電位にたいして試料に正の高電圧を印加すると蛍光板上に試料の原子配列に対応したパターンが見られるようになる。パターンが鮮明に見られる電圧 (Best Image Voltage) より電圧を高めると、試料先端での電界が非常に強くなり、この強電界により原子が表面より離脱するようになる。この現象を電界蒸発といって試料の整形とともに清浄化する目的で用いることがある。

電界蒸発を用いて十分に清浄化したタンゲステン (110) 針を試料としたときに得られた電界イオン像の例を図5に示す。図では円状に並んでいるのが、それぞれ試料表面での原子層の一つ一つに対応し、輝点の一つ一つがそれぞれ試料表面での原子の一つ一つに対応する。輝点が同心円状に並んでいるのは、試料先端が半球体であることを示しており、中央に見られるのが、先

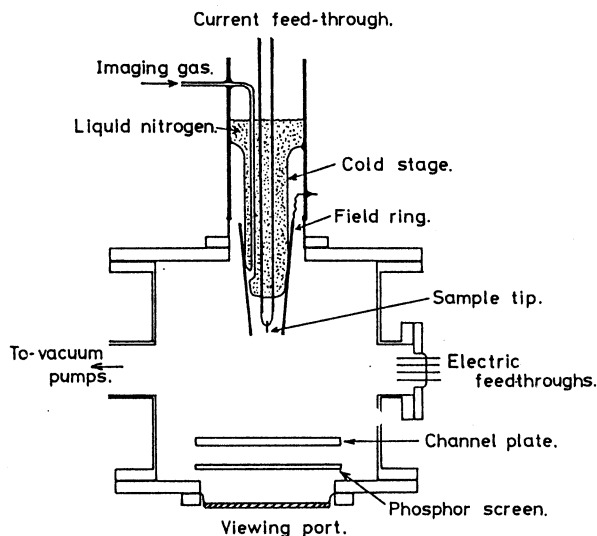


図4. 製作した電界イオン顕微鏡(FIM)の構造。

端の(110)面に対応し、それを囲むような長方形の角の位置に見られる同心円がそれぞれ(211), (121), (12 $\bar{1}$)(21 $\bar{1}$)面に対応する。円状に並んだ輝点のうち、特に明るく見えるのは電気陰性度の高い原子、例えば酸素の吸着している点に対応する。

4. 炭化実験

試料は、高純度金属細線をタングステン製の加熱用ループの先端にスポット溶接し、さらに電解研磨法により、鋭い針状に加工したものである。

針状試料はコールドステージに取り付け、真空中に排気する。試料を冷却した後、結像ガスを導入して、電界イオン像の観察を行い、先端近傍での原子の並び方とともに、清浄度の確認を行う。先端半径の大きな試料では、 β の値が小さく、そのため最適結像電圧が高くなり過ぎてイオン像を観察するのが困難なものとなり、そのためにイオン像の確認が出来ないこともあった。

炭化時には、結像ガスのかわりに真空容器にエチレングスを導入する。イオン像の確認が済んだ後、コールドステージの液体窒素を蒸発させ、常温にもどすとともに結像ガスを排気する。充分に良い真空度に到達してからエチレングスを所定の圧力まで導入した後、試料には高電圧を印加する。試料先端近傍で発生する高電界により、エチレングス分子は活性化され、あるいはイオン化されて、試料との反応性を高める。同時に、加熱ループに電流を通じて試料針を加熱し、試料先端での炭化を促進させる。

4.1 タングステンの炭化

エチレングスを 5.0×10^{-6} Torrの圧力まで導入し、試料には2.6kVを印加するとともに、1840℃の高温に5分間保ったとき、試料先端での炭化反応が確認された。反応後の電界イオン像を図6に示す。この試料の炭化反応の前の電界イオン像が図5に示したもので写真の中央部に見られる先端の(110)面の原子配列が、炭化反応の後では見られず、明るい点列で縁どられた大きな暗い丸に変わっている。他の結晶面でも同じように円状に並んだ原子の配列に対応する輝点の列が消え、暗い丸に変わっているのが観測されている。暗い



図5. W(110)針のFIM像。

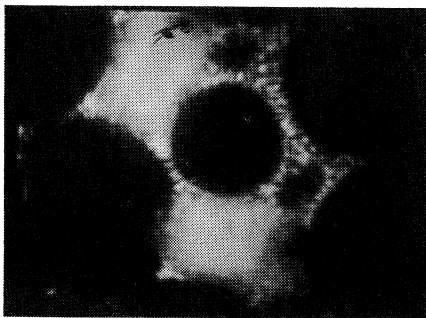


図6. W(110)針の炭化後にみられたFIM像。

丸状のものが見られる所では電界強度が結像ガスのイオン化に必要な値に達していないことを示しており、これらの暗い丸の内側に対応する面では局部的に曲率半径が大きくなっている。外縁を形成する円状の輝点の列は、この部分で(1)式で与えられるイオン化の条件が満足されていることを示しており、局部的に電界強度の強い部分が円状になっていることになるので、この大きな暗い丸は試料先端で丸い平面状の面が形成されたことを意味している。このような暗い丸状の構造が電界イオン顕微鏡像にみられることは、炭化物が試料針の先端に形成されたときに多く見られることが他の研究者からも報告されている^[7]。

炭化反応は試料温度が1500℃以下の場合には確認出来なかった。むしろ、酸化物が形成された。これは、反応時に導入したエチレンガスに不純物として酸素または水が含まれていたためと考えている。低温では、炭化水素の活性化が充分ではなくそのために炭化反応が酸化反応に比べて相対的に遅く、結果として酸化物のみが試料表面に形成されたものと推定している。

このようにして炭化物を形成した試料を 10^{-10} Torr 程度の良い真空のなかで、2200℃以上に加熱すると、電界放射イオン像に再び同心円状の輝点の列が観測されるようになる。すなわち、試料先端の形状が半球状になる。安定な WC は融点が極めて高く3000℃以上であると推定され、 W_2C では融点が2800℃程度であるので、2200℃程度の温度で変化が見られたことは、ここで形成された炭化物が安定な WC にまでは到達していない状態であったと推定される。

4.2 タンタルの炭化

タンタルの酸化物は極めて安定で蒸気圧も低い。そのため、清浄面を得るために必要なフラッシングの温度は高温にならざるを得ない。また、タンタルの融点は2850℃で、タングステンの融点3382℃に比べてはるかに低いため、タングステンより低い温度で表面の原子の移動が発生し、試料針は鈍ってしまい、先端の半径が大きくなってしまう。その結果、電界イオン顕微鏡像を得るための最適結像電圧がタングステンの場合よりも遙かに高くなってしまい、ここで製作した高電圧電源の最大値20kV を越えてしまうことがしばしば発生した。そのため、タンタルの炭化実験では電界イオン像の観察を同時に行うことを断念した。

タングステンの場合に採用した炭化の条件をタンタルの場合に適用しても炭化反応が発生した兆候はみられなかった。そのため、タンタルの炭化においては、エチレンガスの圧力を 5×10^{-4} Torr と高め、炭化の時間も10分から30分とし、タングステンの場合よりも数倍延長した。また、ガス圧を高めたために放電が発生しやすくなった

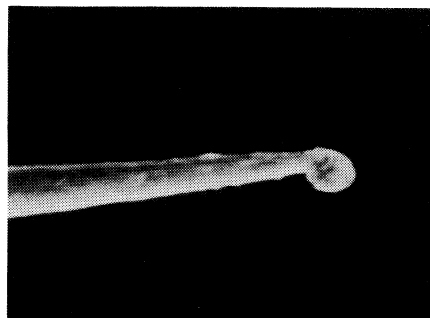


図7. Ta 針の炭化後にみられた先端形状.

ので、放電による試料の破壊を防ぐために印加電圧は1 kV 以下に制限した。

炭化反応の後の試料には、図7に示したように先端に球状のものが付着しているものがしばしばであった。光学顕微鏡で観察してみるとタンタル炭化物に特有な金色をしていた。また、X線回折の結果では、TaC の回折線と一致したところに回折線が現れたので、一応 TaC と推定出来た。用いることが出来たX線回折装置は微小領域用のものではなく、X線の照射領域が広がったので、この球状の部分とみの回折結果とはいえないが、TaC の特性色からの推定を支持する結果であると考えている。

5. 結 論

電界イオン顕微鏡を製作し、タングステンの針状試料の先端の原子配列を測察することができ程度能力をもたせることができた。電界イオン顕微鏡の結像ガスと試料の表面との反応の問題点に注目し、電界イオン顕微鏡で清浄面を観察するには有害なものと考えられているこの反応を積極的に利用し、金属針の先端を炭化することを試みた。

タングステンの炭化反応は確認できたが、炭化物の融点から推測される温度よりはるかに低い温度において、炭化された試料の先端の形状の変化が観測された。タングステンの炭化物の安定なものはWCであるが、3200℃程度という比較的低い温度で先端の形状の変化が観測されたので、それより不安定な W_2C が形成された可能性が高い。

タンタルの炭化では、タンタルの融点が低いためにフラッシング温度を高くすることが出来ず一方タンタルの酸化物は蒸気圧が低いためそれを除くには高温のフラッシングが要求された。この相反する要求が克服出来ず、鋭い針状の炭化タンタルを得ることは出来ず、炭化されたものは先端が球状に変化してしまった。炭化した試料は炭化タンタルの特性色である金色をしていて、またX線回折の結果でも炭化タンタルの回折線を示した。

当初目的とした高輝度陰極に適用出来る程度に鋭くて安定な針状炭化物を得ることは出来なかった。そのため、得られた炭化物からの電子放射特性を議論できるところまでは到達出来なかったが、この方法で炭化物が形成出来ることは確認出来た。

参 考 文 献

1. S. Zaima, H. Adachi and Y. Shibata: J. Vac. Sci. Technol. vol. B2 p. 73 (1984)
2. H. Adachi, K. Fujii, S. Zaima and Y. Shibata: Appl. Phys. Lett. vol 43 p. 702 (1983)
3. M. Ono, H. Hojo, H. Shimizu and H. Murakami: Proc. 27th International field emission symposium. (Tokyo University) p. 353 (1980)
4. E.W. Müller: Z. Physik vol. 131 p. 136 (1951)
5. R. Wagner: Field Ion Microscopy, Springer Verlag. p. 10. (1982)
6. W.P. Dyke and W.W. Dolan: Advances in Electronics & Electron Physics, vol. 8 p. 89 (1956)
7. E.W. Müller and T. Z. Tsong: Field Ion Microscopy, American Elsevier. Publishing Company, Inc.

電界イオン顕微鏡の製作とその金属針先端の改質への応用

(1969)